Zeitschrift: Bulletin technique de la Suisse romande
Band: 89 (1963)
Heft: 11

Artikel: Etude de la diffusion dans les corps solides
Autor: Borel, J.-P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-66339

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Une fenêtre intermédiaire facilitera l'attaque du puits blindé et permettra de prendre les mesures nécessaires au cas où des accidents surviendraient lors de la traversée de la zone des sources de Repremier et du Confin aux Renards, sources qui alimentent la région de Vevey-Montreux.

e) *La centrale*

L'usine et le poste de couplage sont souterrains et la figure 6 montre les dispositions générales prévues actuellement.

Une galerie inclinée à 6,5 % part de la route cantonale et conduit à l'usine où trois groupes d'une puissance totale de 165 000 CV sont installés. Chaque groupe sera complété par une pompe débitant 3 m³/sec sous une puissance de 45 000 CV. En première étape, une seule pompe est prévue.

Le poste de couplage est constitué par une caverne dont les dimensions actuelles sont de 30 m sur 23 m et de 14 m de hauteur à la clé.

La figure 7 montre la coupe en travers de la dernière variante étudiée pour ce poste.

f) *Canal de fuite*

Le canal de fuite, d'une longueur de 200 m environ, passe sous la route cantonale, sous la voie CFF et débouche dans le lac à proximité immédiate du châble de Repremier.

g) *Production d'énergie et programme des travaux*

La chute brute maximum de l'installation est de 882 m. Le débit maximum dérivé a été fixé par l'acte de concession à 16,7 m³/sec. La production annuelle moyenne théorique, calculée sur les années 1935 à 1958, sans les pompages, est de 196,5 millions de kWh, dont 185,6 millions en hiver, l'hiver étant calculé à 7 mois.

L'ensemble des travaux de l'aménagement peut être réalisé en quatre ans, ce qui porterait en 1967-68 le début de l'exploitation de l'aménagement hydro-électrique de l'Hongrin.

ETUDE DE LA DIFFUSION DANS LES CORPS SOLIDES[1]

par J.-P. BOREL, professeur à l'Ecole polytechnique de Lausanne [2]

Introduction

On convient d'appeler « imperfection » tout ce qui distingue les cristaux réels de la description idéale que fournit la cristallographie.

Cette définition semble procéder d'une position qui donne tort à priori à la nature. Cependant, beaucoup de phénomènes physiques importants sont liés à l'existence des imperfections. On peut citer par exemple la plasticité des métaux, certaines propriétés des semi-conducteurs, la croissance des cristaux et la diffusion. L'étude de la diffusion présente un intérêt théorique et pratique considérable. D'une part, elle permet de mieux connaître la structure des corps solides et les énergies qui lient une particule au réseau, d'autre part, elle est nécessaire à une bonne compréhension des effets de recristallisation et de frittage qui jouent un grand rôle en métallurgie.

Nous allons donner un exposé thermodynamique de la diffusion dans lequel il n'est pas nécessaire de préciser au début le mécanisme exact du phénomène décrit. Cela fournit un formalisme général que nous appliquerons ensuite à des cas particuliers.

Dynamique de la diffusion dans les solides

La diffusion est un transport de substance ou de tout autre élément de structure à l'intérieur d'un cristal. Lorsqu'elle se produit naturellement, elle tend à faire évoluer le système vers un état stable ou métastable. C'est donc un phénomène irréversible au sens de la thermodynamique.

Lorsque la concentration atomique ou encore la concentration des défauts varie à l'intérieur d'un cristal, celui-ci ne peut plus être considéré comme une phase homogène. On le traite comme un continu en introduisant des grandeurs intensives définies en chaque endroit.

Isolons par la pensée un petit volume ω du solide limité par une surface *invariable* Σ (fig. 1). Appelons $\vec{J}_u$ le *vecteur densité de courant d'énergie* (énergie traversant une unité de surface pendant une unité de temps) et u la densité d'énergie (par unité de volume).

La continuité s'écrit $\iint_{\Sigma} \vec{J}_u . \vec{dS} = -\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{\omega} u d\omega$

(1) ou encore : $\operatorname{div} \vec{J}_u + \frac{\partial u}{\partial t} = 0$

qui est l'expression du premier principe de la thermodynamique sous forme locale.

Si nous excluons les réactions chimiques, on a une relation semblable pour la masse de chacun des constituants du cristal.

(2) $$\operatorname{div} \vec{J}_k + \frac{\partial c_k}{\partial t} = 0$$

où $\vec{J}_k$ représente le vecteur densité de courant de masse du constituant k et c_k la concentration de ce constituant (par unité de volume). Si la vitesse des particules k est $\vec{V}_k$, on sait que $\vec{J}_k = c_k \vec{V}_k$.

Le second principe de la thermodynamique postule que l'augmentation d'entropie dans un volume est supérieure ou égale au flux d'entropie au travers de la surface Σ qui le limite.

[1] Dans le cadre de la recherche A 180.

[2] Cette étude est tirée du Recueil de travaux offert au professeur **A. Stucky**, en hommage de reconnaissance, sur l'initiative de l'*Association amicale des anciens élèves de l'Ecole polytechnique de Lausanne*, le 27 octobre 1962, l'année de son 70e anniversaire.

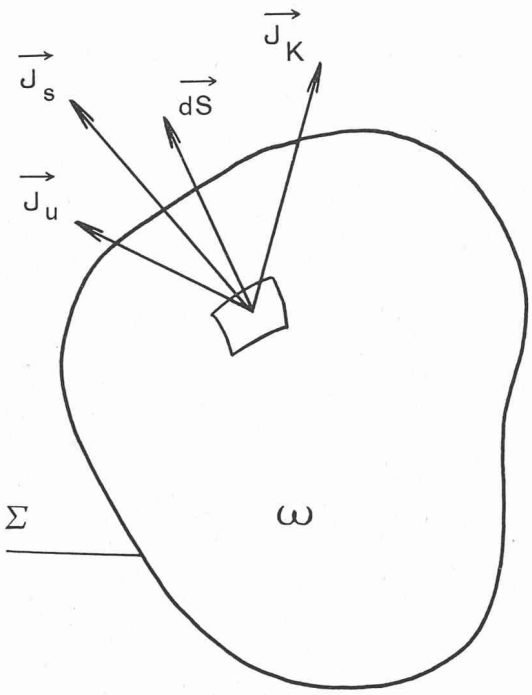

Fig. 1.

En appelant $\vec{J}_k$ la densité de courant d'entropie et s l'entropie par unité de volume on a donc

$$\frac{\partial s}{\partial t} > -\operatorname{div} \vec{J}_s \quad \text{ou encore}$$

$$\operatorname{div} \vec{J}_s + \frac{\partial s}{\partial t} = \sigma \text{ avec : } \sigma \geqq 0 \tag{3}$$

La grandeur σ est appelée source d'entropie.

On sait que le 1er et le 2e principe ne suffisent généralement pas à étudier les phénomènes irréversibles [1].

On utilise encore le théorème de réciprocité d'Onsager.

Appelons $\vec{J}_j$ une densité de courant quelconque et $\vec{X}_j$ la « force » qui produit ce courant. (Le mot force est pris ici dans un sens généralisé.) On appelle équation phénoménologique l'équation qui relie les densités de courants aux forces :

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \vec{X}_k \tag{4}$$

La matrice phénoménologique L_{ik} est symétrique. Dans la mesure où $\vec{J}_j$ et $\vec{X}_j$ sont conjugués, c'est-à-dire lorsque

$$T\sigma = \sum_j \vec{J}_j \vec{X}_j \tag{5}$$

Nous allons calculer l'entropie ou plus précisément la quantité $\frac{\partial s}{\partial t}$.

En comparant la forme que nous aurons obtenue avec l'expression (3), il sera possible de déduire la valeur de σ. Cela nous permettra de choisir des paramètres conjugués au sens de la formule (5) et d'exprimer finalement les équations phénoménologiques de la diffusion.

Comme point de départ, on dispose des équations (1) et (2), mais il nous manque une expression donnant l'entropie. On peut utiliser l'équation de Gibbs qui est encore valable pour les systèmes ouverts. (C'est-à-dire pour les systèmes qui échangent de la masse avec l'extérieur.)

Elle s'écrit : $dU = -pdV + TdS + \sum_k \mu_k dm_k$ [1]

Appliquons cette équation au volume ω. Comme il est très petit, on peut définir les grandeurs intensives de volume :

$$u = \frac{U}{\omega} \quad s = \frac{S}{\omega} \quad c_k = \frac{m_k}{\omega}$$

On a donc : $$du = Tds + \sum_k \mu_k dc_k$$

On peut aussi écrire : $\frac{\partial u}{\partial t} = T\frac{\partial s}{\partial t} + \sum_k \mu_k \frac{\partial c_k}{\partial t}$, la dérivation partielle étant prise au sens de l'hydrodynamique (dérivée locale). Remplaçons $\frac{\partial u}{\partial t}$ et $\frac{\partial c_k}{\partial t}$ dans cette équation par leur valeur tirée de (1) et (2), on obtient

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T}\sum_k \mu_k \operatorname{div} \vec{J}_k - \frac{\operatorname{div} \vec{J}_u}{T}$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div}\left[\frac{\vec{J}_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k \vec{J}_k}{T}\right] + \vec{J}_u . \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{1}{T} - \sum_k \vec{J}_k . \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{\mu_k}{T}$$

En comparant avec (3) on voit que

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k \vec{J}_k}{T} \quad \text{courant d'entropie} \tag{6}$$

$$\sigma = \vec{J}_u . \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{1}{T} - \sum_k \vec{J}_k . \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{\mu_k}{T} \tag{7}$$

source d'entropie

Si l'on prend $\vec{J}_u$ et $\vec{J}_k$ comme densités de courant, il leur correspond des forces qui sont respectivement :

$$\vec{X}_u = T \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{1}{T} \text{ et } \vec{X}_k = -T \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{\mu_k}{T} \tag{8}$$

Pour étudier la diffusion dans les solides, il est souvent utile de faire un autre choix de paramètres conjugués. En effet, la diffusion de masse s'accompagne généralement d'une diffusion des défauts de structure, plus particulièrement de lacunes ou de dislocations qui peuvent être considérées comme des éléments de structure sans masse. Considérons une particule k.

Au lieu de prendre $\vec{J}_k = c_k \vec{V}_k$ comme densité de courant, prenons : $\vec{J}_{ok} = n_k \vec{V}_k$ où n_k est la densité numérique des particules k et $\vec{J}_{ok}$ la densité de courant de ces particules. Si m_{ok} désigne la masse d'une de ces particules, on a évidemment $c_k = n_k m_{ok}$. La force conjuguée de $\vec{J}_{ok}$ est alors $-T \overrightarrow{\operatorname{grad}} \frac{\mu_k m_{ok}}{T}$

Nous appelons $\mu_k m_{ok}$ *potentiel chimique élémentaire* : μ_{ok}.

[1] p est la pression, V le volume, S l'entropie, μ_k le potentiel chimique de l'espèce k, m_k la masse de cette espèce, U l'énergie.

Cette grandeur peut garder un sens lorsque la masse m_{ok} tend vers zéro.

On peut en effet calculer statistiquement l'entropie des lacunes dans un cristal et en déduire le potentiel chimique élémentaire par l'équation de Gibbs-Duhem. (Dans le cas des solutions idéales $\mu_{ok} = R/N\ T \operatorname{Log} n_k$, R/N constante de Bolzmann.)

On aura finalement :

(9)

Forces	Densités de courant
$\vec{X}_u = T\ \vec{\text{grad}}\ \frac{1}{T}$	$\vec{J}_u$
$\vec{X}_k = -T\ \vec{\text{grad}}\ \frac{\mu_{ok}}{T}$	$\vec{J}_{ok} = n_k \vec{V}_k$

Ce qui nous permet d'écrire les équations phénoménologiques de la diffusion.

Remarque

Nous avons résolu le problème de la diffusion en calculant les courants dans un espace fixe et non par rapport au barycentre comme cela se fait généralement [1]. L'inconvénient de la méthode est de ne pas pouvoir écrire $\sum_i \vec{J}_i = 0$ comme dans le traitement barycentrique. Toutefois, dans un réseau cristallin sans atome interstitiel où la position des particules est fixée géométriquement et où chaque nœud est occupé par une particule ou une lacune on a :

(10) $\sum_i \vec{J}_{oi} = 0$ dans la mesure où l'on considère l'ensemble des courants de particules et de lacunes. C'est pour cela que ce formalisme a été développé ici.

Dans ces conditions, la relation $\sum_k L_{ik}\vec{X}_k$ doit être satisfaite identiquement, ce qui entraîne les équations (11) $\sum_i L_{ik} = 0$

D'autre part, lorsque tous les $\vec{X}_k$ sont égaux entre eux, la quantité σ est nulle, ce qui signifie qu'il n'y a pas de processus irréversible. Alors, chaque $\vec{J}_i$ est nulle, ce qui n'est possible que si (12) $\sum_k L_{ik} = 0$

Les relations (11) et (12) limitent comme dans le cas classique le nombre de coefficients indépendants de la matrice phénoménologique [1].

L'introduction des lacunes comme éléments de structure n'est pas indispensable pour l'étude de la diffusion dans les solides. Comme nous le verrons, elle peut, dans certains cas, présenter un intérêt.

Diffusion simple

Une espèce chimique considérée comme impureté dans un cristal peut diffuser sans entraîner le déplacement d'une autre particule, ni d'un défaut. Cela se produit si l'impureté occupe une position interstitielle. Avec les paramètres conjugués de la formule (8), l'équation phénoménologique se réduit à :

$$\vec{J}_1 = -L_{11} T\ \vec{\text{grad}}\ \frac{\mu_1}{T}$$

Dans le cas isotherme, et en tenant compte de la relation $\vec{\text{grad}}\ \mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\ \vec{\text{grad}}\ c_1$ on retrouve la loi classique de Fick [2]. (13) $\vec{J}_1 = -L_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\ \vec{\text{grad}}\ c_1$

avec le coefficient de diffusion $D = L_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}$

Diffusion multiple

Etudions la diffusion de deux espèces chimiques 1 et 2 présentes dans un cristal. On suppose :

1° que la structure cristalline comporte des lacunes qui peuvent aussi diffuser ;

2° qu'il n'y a pas de position interstitielle pour les particules 1 et 2.

Le mécanisme qui intervient alors est un échange de positions entre particule 1 et particule 2 ou entre ces particules et les lacunes. (Fig. 2.) [1]

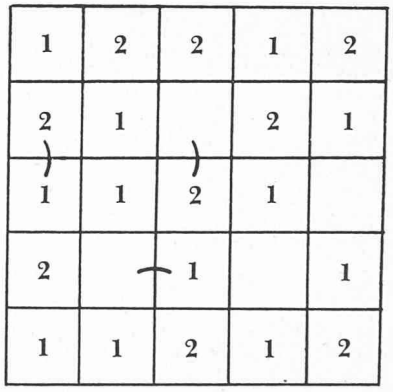

Fig. 2. — Schéma de diffusion par échange dans un cristal.

Plaçons-nous dans le cas isotherme et utilisons les paramètres conjugués donnés par (9).

$$(14)\quad \begin{aligned} \vec{J}_{01} &= -L_{11}\ \vec{\text{grad}}\mu_{01} - L_{12}\ \vec{\text{grad}}\mu_{02} - L_{1l}\ \vec{\text{grad}}\mu_{0l} \\ \vec{J}_{02} &= -L_{21}\ \vec{\text{grad}}\mu_{01} - L_{22}\ \vec{\text{grad}}\mu_{02} - L_{2l}\ \vec{\text{grad}}\mu_{0l} \\ \vec{J}_{0l} &= -L_{l1}\ \vec{\text{grad}}\mu_{01} - L_{l2}\ \vec{\text{grad}}\mu_{02} - L_{ll}\ \vec{\text{grad}}\mu_{0l} \end{aligned}$$

où $\vec{J}_{01} + \vec{J}_{02} + \vec{J}_{0l} = 0$

et $n_1 + n_2 + n_l = c^t$ en vertu de la continuité.

Les équations (11) et (12) s'écrivent :

$$(15)\quad \begin{aligned} L_{11} + L_{21} + L_{l1} &= 0 \qquad & L_{11} + L_{12} + L_{1l} &= 0 \\ L_{12} + L_{22} + L_{l2} &= 0 \qquad & L_{21} + L_{22} + c_{2l} &= 0 \\ L_{1l} + L_{2l} + L_{ll} &= 0 \qquad & L_{l1} + L_{l2} + L_{ll} &= 0 \end{aligned}$$

Le principe de la réciprocité $L_{21} = L_{12}\ L_{1l} = L_{l1}\ L_{2l} = L_{l2}$ est automatiquement satisfait.

Comme n_1, n_2 et n_l sont reliés par l'expression $n_1 + n_2 + n_l = c^t$.

On peut choisir arbitrairement deux variables indépendantes. Prenons n_1 et n_l.

[1] L'indice 1 se rapporte à l'espèce 1, l'indice 2 à l'espèce 2 et l'indice l aux lacunes.

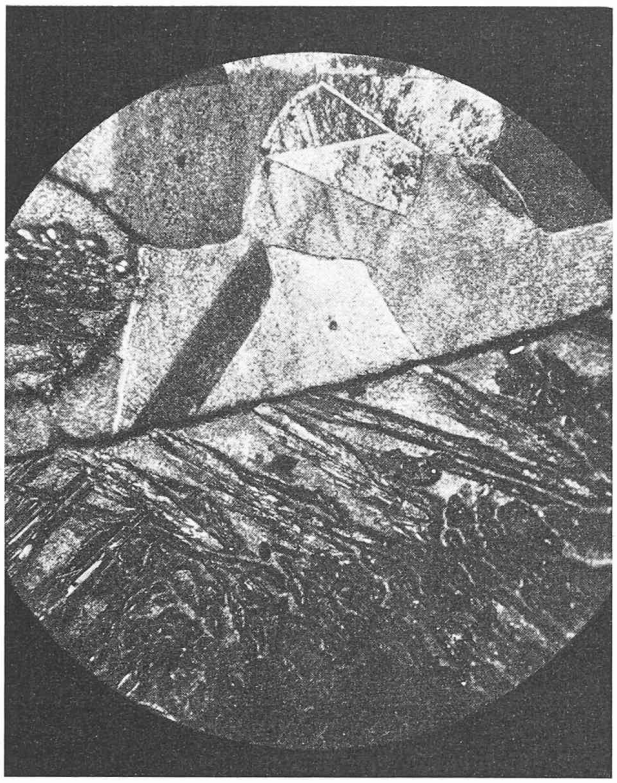

Fig. 3. — Thermo-diffusion dans une éprouvette de laiton, grossissement 240 fois. Région claire : laiton enrichi en zinc. Région foncée : laiton appauvri en zinc.

Les gradients des potentiels chimiques peuvent alors se remplacer par les expressions suivantes :

$$\vec{\text{grad}}\,\mu_{01} = \frac{\partial \mu_{01}}{\partial c_1}\,\vec{\text{grad}}\,c_1 + \frac{\partial \mu_{01}}{\partial c_l}\,\vec{\text{grad}}\,c_l$$

$$(16) \qquad \vec{\text{grad}}\,\mu_{02} = \frac{\partial \mu_{02}}{\partial c_1}\,\vec{\text{grad}}\,c_1 + \frac{\partial \mu_{02}}{\partial c_l}\,\vec{\text{grad}}\,c_l$$

$$\vec{\text{grad}}\,\mu_{0l} = \frac{\partial \mu_{0l}}{\partial c_1}\,\vec{\text{grad}}\,c_1 + \frac{\partial \mu_{0l}}{\partial c_l}\,\vec{\text{grad}}\,c_l$$

En tenant compte des relations (14), (15) et (16), les équations de diffusion prennent la forme :

$$\vec{J}_{01} = -\,\vec{\text{grad}}\,n_1 \left[L_{11} \frac{\partial(\mu_{01} - \mu_{0l})}{\partial n_1} + L_{12} \frac{\partial(\mu_{02} - \mu_{0l})}{\partial n_1} \right] - \\ - \vec{\text{grad}}\,n_l \left[L_{11} \frac{\partial(\mu_{01} - \mu_{0l})}{\partial n_l} + L_{12} \frac{\partial(\mu_{02} - \mu_{0l})}{\partial n_l} \right]$$

(17)

$$\vec{J}_{02} = -\,\vec{\text{grad}}\,n_1 \left[L_{22} \frac{\partial(\mu_{02} - \mu_{0l})}{\partial n_1} + L_{12} \frac{\partial(\mu_{01} - \mu_{0l})}{\partial n_1} \right] - \\ - \vec{\text{grad}}\,n_l \left[L_{22} \frac{\partial(\mu_{02} - \mu_{0l})}{\partial n_l} + L_{12} \frac{\partial(\mu_{01} - \mu_{0l})}{\partial n_l} \right]$$

$$\vec{J}_{0l} = -\,\vec{J}_{01} - \vec{J}_{02}$$

Dans le cas particulier où la concentration de lacunes est constante et où le flux de lacunes est nul, ces équations se réduisent à :

$$\vec{J}_{01} = -\,\vec{\text{grad}}\,n_1 \frac{\partial(\mu_{01} - \mu_{02})}{\partial n_1} L_{11}$$

$$\vec{J}_{02} = -\,\vec{\text{grad}}\,n_1 \frac{\partial(\mu_{02} - \mu_{01})}{\partial n_1} L_{11}$$

On retrouve une loi de Fick classique avec les coefficients de diffusion

$$(18) \qquad D_1 = -D_2 = L_{11} \frac{\partial(\mu_{01} - \mu_{02})}{\partial n_1}$$

Kirkendall [2, 3, 4] a montré expérimentalement que les deux coefficients de diffusion ne sont pas toujours égaux. Dans le cas du laiton ou des alliages or, cuivre, par exemple, les deux constituants diffusent de manières différentes. *On peut expliquer ce fait* en admettant qu'il existe un courant de lacunes ($\vec{J}_{0l} \neq 0$) ou éventuellement une diffusion interstitielle. Dans la plupart des métaux qui ont une structure compacte, ou presque compacte, une diffusion interstitielle semble peu probable, et l'on peut penser que $\vec{J}_{0l} \neq 0$. Ce fait est confirmé par l'expérience, puisqu'on observe dans l'effet Kirkendall une formation de pores dus probablement à la condensation des lacunes.

Effet Soret

Lorsqu'on a un gradient de température, il faut introduire la force $\vec{\text{grad}}\,\frac{1}{T}$ et le courant d'énergie $\vec{J}_u$ en plus des courants de particules et des forces correspondantes. On peut alors prévoir l'existence de phénomènes croisés tels que diffusion sous l'effet d'un gradient de température.

Le phénomène de thermo-diffusion prévu par cette théorie est connu sous le nom d'effet Soret.

La figure 3 montre la thermo-diffusion dans une éprouvette de laiton. L'expérience a été réalisée par notre collaborateur M. Rieben, au laboratoire de physique de l'EPUL, dans les conditions suivantes : température variant de 750°C à 200°C sur quelques centimètres, durée de la cuisson, 10 jours sous atmosphère neutre dans un tube d'alumine. La photo a été prise après polissage et attaque à l'acide nitrique. On remarque un très net gradient de concentration à l'endroit où l'on avait le gradient de température.

Conclusion

L'étude de la diffusion simple et croisée peut se faire avantageusement par la méthode thermodynamique. Le calcul exposé ici introduit explicitement la concentration des lacunes, car celles-ci jouent un rôle important dans certains phénomènes, particulièrement dans l'effet Kirkendall, la recristallisation et le frittage.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. R. de Groot : *Thermodynamics of irreversible processes.* North-Holland, 1951.

[2] Jost, W. : *Diffusion in Solids, Liquids, Gases.* Academic Press, 1952.

[3] Bueren, H. G. : *Imperfections in Cristals.* North-Holland, 1960.

[4] *Imperfections in nearly Perfect Crystals Wiley.* 1951.